Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 15, No. 4, Oct- Nov 2019, p. 407-417

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 15، شماره 4، مهر - آبان 1398، ص. 417-407

تاثیر توام نانوذرات نقره/ اکسید روی بر خواص کاربردی فیلم‌های بسته‌بندی پلی‌وینیل الکل

زهرا کریمی ولوجایی[1]- محمدحسین عباسپور فرد[2*]- محمدحسین آق خانی[2]- سعید طریقی[3]

تاریخ دریافت: 1397/02/26
تاریخ پذیرش: 1397/10/09

چکیده

در این تحقیق، تاثیر افزودن توام نانوذرات نقره و اکسید روی در بستر پلیمر پلی وینیل الکل برای تهیه فیلم بسته‌بندی مواد غذایی بر خواص ساختاری و فیزیکی آنها مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز ساختاری نانوذرات توسط آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد که نشان داد نانوذرات نقره مورد استفاده ساختار نسبتا کروی و نانوذرات اکسید روی ساختاری میله‌ای و اندازه متوسط آن‌ها به ترتیب کمتر از 32 و 40 نانومتر است. برای تهیه فیلم های نانوکامپوزیتی، نانوذرات نقره و اکسید روی به صورت مجزا و توام (ترکیبی) در سطح 3% با روش همزدن حلالی به شبکه پلی وینیل الکل، اضافه شد. نحوه پراکنش نانوذرات در بستر پلیمر و ویژگی سطحی نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نمای سطحی فیلم‌ها نشان داد که در همه نانوکامپوزیت‌ها، نانو ذرات نقره و اکسید روی به طور یکنواخت پخش شدند. با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز و پراش پرتو ایکس مشخص گردید که پیوند بین زنجیره‌های پلیمری پلی وینیل الکل و نانوذرات نقره و اکسید روی برقرار و دارای ساختار کریستالی است. با افزودن توام نانوذرات نقره و اکسید روی در بستر پلیمر، مقاومت کششی حدود 120% افزایش و ازدیاد طول و میزان نفوذ پذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب به ترتیب حدود 20% و 75% کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: پلی وینیل الکل، نانوذرات اکسید روی، نانوذرات نقره، نانوکامپوزیت‌ها

مقدمه

روند افزایشی ضایعات مواد غذایی، یکی از چالش‌های جدی اکثر کشورها است. در چند دهه اخیر شاهد افزایش قابلیت‌های مطلوبی چون طولانی‌تر کردن عمر مواد غذایی با روش‌های مختلف، بوده‌اند. بسته‌بندی نیز یکی از روش های مؤثری است که با استفاده از آن می‌توان زمان ماندگاری و کیفیت مواد غذایی را افزایش داد (احمدی و همکاران، 1392). اولین و مهم‌ترین هدف از بسته‌بندی مواد غذایی محافظت محصول و حفظ کیفیت آن‌ها در زنجیره بازاریابی و مصرف می‌باشد. برای رسیدن به این هدف، بسته‌بندی مواد غذایی بایستی ضمن اینکه مقاومت مکانیکی مطلوبی داشته باشد، بسته به نوع محصول، نفوذپذیری بسیار کمی در مقابل بخار آب، اکسیژن و نور نیز داشته باشد (Robertson, 2016).

امروزه بیشترین موادی که برای بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شود منشاء نفتی دارند که غیرقابل تجزیه و یا به سختی قابل تجزیه هستند. نگرانی‌های زیست محیطی ناشی از مصرف این مواد سبب شده که در سال‌های اخیر فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر مورد توجه پژوهشگران قرار بگیرد. با این وجود استفاده از فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر به دلیل مشکلاتی مانند شکننده بودن و ممانعت ضعیف در برابر اکسیژن و بخار آب، کاربردهای محدودی دارند.

این امکان وجود دارد تا با استفاده از فناوری نانو، خواص مکانیکی و تراوایی فیلم‌های بسته‌بندی زیست تخریب‌پذیر را بهبود بخشید. نانوفناوری شامل مشخصه‌یابی، ساخت و به‌کارگیری ساختارها، قطعات یا موادی است که حداقل دارای یک بعد با اندازه بین 1 تا 100 نانومتر هستند، وقتی اندازه ذرات از این حد کمتر می‌شود، ماده حاصل خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی از خود نشان می‌دهد که به‌طور معنی‌داری متفاوت از خواص موادی است که از این ذرات و در اندازه‌های بزرگتر حاصل می‌شوند (Roco *et al.*, 2011). بهبود ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها، عمدتاً مربوط به بالا بودن سطح ویژه نانوذرات به‌کار رفته در آنها و همچنین پخش یکنواخت ذرات نانو در ماتریس پلیمر می‌باشد (فرهودی و همکاران، 1395). فناوری نوظهور نانو به دلیل اثرات منحصر به فردی که در تولید مواد مختلف نشان می‌دهد در رشته‌ها و گرایش‌های علوم مختلف به‌کار گرفته شده است. تحقیقات

1 و 2- به‌ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد و استاد، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.
3- دانشیار، گروه گیاه پزشکی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(* - نویسنده مسئول: Email: abaspour@um.ac.ir)
DOI: 10.22067/ifstrj.v15i4.72770

انجام شده روی این فناوری در زمینه فیلم‌های مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی نشان داده‌اندکه این فناوری می‌تواند محدودیت‌های عملکردی فیلم‌های بسته‌بندی رایج را کم رنگ یا برطرف نماید.

با وجود تنوع عامل های تقویت‌کننده، جستجو برای عامل‌های موثر، بر توسعه نانو ساختارهای فلزات خاص مانند نقره، طلا، اکسید روی و مس متمرکز شده است. در این بین نانوذرات نقره و اکسید روی کاربرد بیشتری در پژوهش‌ها دارند. نانوذرات نقره دارای خلوص بالا و ساختار کریستالی هستند. در حالت یونی اثر ضدمیکروبی آن بیشتر، اما حالت سمی دارد. از آنجا که نانوذرات سطح موثر بیشتری نسبت به ذرات بزرگتر دارند، از لحاظ شیمیایی فعال‌تر از ذرات بزرگ نقره هستند (Mendes *et al*., 2012). به‌منظورکاهش هزینه‌ها، اخیرا پروژه‌های تحقیقاتی در این حوزه بر استفاده از نانوذرات ارزان‌تر مثل اکسید روی متمرکز شده‌اند (Tankhiwale *et al*., 2012). در این راستا، نانوذرات اکسید روی به علت خواص فیزیکی و شیمیایی پایدار، غیرسمی و قیمت کم، به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته اند (Yamamoto *et al*., 1998).

پلی‌وینیل الکل یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای سنتزی (تجزیه‌ناپذیر) قطبی در دنیا است که زیست تخریب‌پذیری آن در محیط از مهم‌ترین ویژگی آن است که جایگزین مناسبی برای پلیمرهای صنعتی و سنتزی می‌باشد. به‌طور کلی ترکیب اکسید روی و نقره در پلی‌وینیل الکل سبب بهبود خواص مکانیکی و نفوذپذیری آن می‌شود.

از نانوذرات نقره و اکسید روی در پژوهش‌های مربوط به بسته‌بندی مواد غذایی استفاده‌های زیادی شده‌است، برای مثال در پژوهشی با اضافه نمودن نانو ذرات اکسید روی به پلی‌وینیل الکل خواص مکانیکی فیلم تهیه شده از این مواد اصلاح، میزان نفوذپذیری بخار آب کاهش و خواص ضدمیکروبی خوبی از خود نشان داد (Gharoy Ahangar *et al*., 2015). در مطالعه‌ای دیگر اثر نانوکامپوزیت نقره بر حفظ کیفیت پنیر مورد بررسی قرار گرفت و به این نتیجه دست یافتند هنگامی که از نانوکامپوزیت با آب نمک استفاده کنند، عمر مفید آن تا 10 روز افزایش می‌یابد (Mastromatteo *et al*., 2015). در تحقیقی دیگر فیلم‌های نانو کامپوزیتی پلی اتیلن حاوی نقره و اکسید روی برای بسته‌بندی آب پرتقال بررسی شد و نتایج نشان داد که بسته‌های حاوی ذرات نانویی تاثیر چشمگیری در افزایش عمر مفید آب پرتقال دارد (Emamifar *et al*., 2011). همچنین در پژوهشی با ترکیب نقره و اکسید روی در پلیمر پلی اتیلن به خاصیت ضدمیکروبی و افزایش ماندگاری گوشت دست یافتند (Panea *et al*., 2014).

سایر محققین از نانو ذرات نقره و اکسید روی به‌صورت ترکیبی استفاده کرده‌اند ولی مقایسه‌ای بین نانوذرات نقره و اکسید روی به‌صورت مجزا و ترکیبی انجام ندادند. علاوه بر این، میزان استفاده از نانوذرات نقره و اکسیدروی در این پژوهش، از مطالعات دیگر محققان متفاوت است. در ادامه نحوه پراکنش نانوذرات نقره و اکسید روی به‌صورت مجزا و ترکیبی در بستر پلی‌وینیل الکل مورد مطالعه قرار گرفته و خواص نانو کامپوزیت‌های حاصل (شامل خواص مکانیکی، خواص رنگی و خواص رطوبتی) با فیلم پلی‌وینیل الکل خالص مورد مقایسه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

جهت انجام این پژوهش، پودر نانوذرات نقره و اکسید روی از شرکت بازرگانی آسیا پژوهش تحت نظر ستاد نانو، پلی‌وینیل الکل (V2000) (Aldrich، آلمان)، گلیسرول (Merck، آلمان و آب یون‌زدایی شده برای ساخت نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت.

تعیین مشخصات نانوذرات (TEM)

برای مشخص کردن ابعاد نانوذرات و تعیین چگونگی توزیع اندازه ذره‌ها، از آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوربیا دستگاه التراسونیک (Leo 912AB، آلمان) استفاده شد.

آماده سازی ماتریس پلیمری

برای تهیه محلول 5 درصد وزنی از پلیمر، مقدار مشخصی از گلیسیرول (1% وزنی) مورد نیاز با استفاده از ترازوی دیجیتال (دقت 0/01 گرم) اندازه‌گیری و در درون بشر ریخته شد. سپس میزان باقی مانده درصد وزنی، آب دیونیزه به آن اضافه شد. محلول روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و پلی‌وینیل الکل به تدریج به محلول اضافه تا بخوبی در آب حل شود. برای کنترل دما حین حل شدن پلیمر، بشر حاوی محلول پلیمری در داخل حمام روغن با دمای 70 تا 75 درجه سلسیوس قرار گرفت.

ساخت نانوکامپوزیت

پودر نانو نقره و اکسید روی به‌صورت مجزا و به‌صورت ترکیبی (با نسبت مساوی از نقره و اکسید روی) به‌صورت 3 درصد وزنی به محلول پلیمری اضافه شد و به مدت یک شبانه‌روز و در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی در محلول پلیمری پراکنده شد. تحقیقات متعددی نشان دادند که نانوذرات به میزان 3 درصد وزنی در بستر پلیمر، دارای بهترین خواص مکانیکی و نفوذپذیری می‌باشد (Gharoy Ahangar *et al*., 2015; Shahabi-Ghahfarrokhi *et al*., 2015). پس از آن با توجه به سطح پتری دیش و ضخامت در نظر گرفته شده برای فیلم‌ها حجم معینی از محلول پلیمری در پتری دیش ریخته شد و برای خشک شدن فیلم ایجاد شده، پتری دیش به مدت 72 ساعت در دمای محیط قرار گرفت. در نهایت پس از خشک شدن، فیلم حاصله به سهولت از سطح پتری دیش جدا شد.

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای تعیین ویژگی‌های سطحی نمونه‌ها از قبیل خصوصیات سطوح، شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح فیلم‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (LEO 1450VP، آلمان) استفاده شد. نمونه‌های فیلم ابتدا به مدت کوتاهی در نیتروژن مایع فرو برده شدند. پس از چند ثانیه نمونه‌ها ترد شده به‌طوری که با اعمال نیرویی کوچک و کمترین تنش ممکنه از مقطع عرضی برش خوردند. سپس نمونه‌های برش خورده روی پایه‌های استوانه‌ای قرار گرفته و پوشش‌دهی طلا روی آن‌ها انجام گرفت و برای تصویربرداری با کاربری 20 کیلووات آماده شدند.

طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

به منظور بررسی پیوندهای بین اجزاء فیلم های نانوکامپوزیتی تهیه شده، از روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نیز استفاده شد. فیلم‌های نانوکامپوزیتی ساخته شده توسط دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل (Avatar 370، آمریکا) و در محدوده عدد موجی $4000-450\ cm^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفتند.

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

برای تایید جنس ماده و مشخص کردن ساختار کریستالی از آزمون پراکنش ایکس استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه X' Pert MPD با پرتوی با طول موج 1/54439 آنگستروم با ماده آندی کبالت در زاویه $2\theta = 10-80$ درجه، در دمای محیط و با سرعت یک درجه بر دقیقه مورد سنجش قرار گرفت.

اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب

برای اندازه‌گیری میزان نفوذ پذیری فیلم‌ها از روش شماره E96 مصوب ASTM استفاده شد (ASTM, 1995). ابتدا درون سلول‌های اندازه‌گیری نفوذپذیری[1]، آب ریخته شد و سپس سطح سلول به‌وسیله فیلم با ضخامت 80 میکرومتر پوشانده شد و سلول‌ها درون دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفتند. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در دمای 25 درجه سلسیوس اختلاف فشار بخاری معادل $2/337 \times 10^3$ کیلوپاسکال ایجاد می‌کند. نرخ انتقال بخار آب بر حسب گرم بر ثانیه بر متر مربع ($g\ s^{-1}\ m^{-2}$) معادل با شیب خطوط حاصله تقسیم بر سطح سلول بود که از رابطه 1 حاصل شد. سطح سلول‌ها 0/00287 متر مربع بود.

نرخ انتقال بخار آب= شیب خط / سطح سلول (1)

از ضرب نرخ انتقال بخار آب در ضخامت روکش‌ها و تقسیم آن در اختلاف فشار موجود در دو سمت فیلم میزان نفوذپذیری بخار آب بر حسب گرم بر ثانیه بر متر بر پاسکال ($g\ s^{-1}\ m^{-1}\ Pa^{-1}$) بدست آمد.

ارزیابی خواص مکانیکی فیلم‌ها

آزمون کشش با استفاده از دستگاه بافت‌سنج کششی (H5 KS، انگلستان) انجام گرفت. قبل از انجام آزمایشات کشش تمامی نمونه‌ها از نظر رطوبتی تعدیل گردیدند. فاصله بین دو فک دستگاه 5 سانتی‌متر و سرعت حرکت فک‌ها 50 میلی‌متر بر دقیقه انتخاب شد (Abdollahi *et al.*, 2013). فاکتورهایی شامل مقاومت کششی، درصد افزایش طول در نقطه شکست (تغییر طول نمونه تقسیم بر طول اولیه ضرب در 100) مطابق استاندارد شماره D882-01 مصوب ASTM از روی منحنی‌های نیرو- تغییر شکل به‌دست آمدند (ASTM, 2002).

سنجش رنگ و شفافیت فیلم‌ها

سنجش رنگ و شفافیت فیلم‌ها با استفاده از دستگاه هانترلب (Color Flex، انگلستان) روی نمونه‌ها ارزیابی شد. نمونه‌های شاهد (فیلم‌های پلی‌وینیل الکل خالص) مبنا در نظر گرفته شد و بر اساس آن نمونه‌های مورد آزمایش (نانوکامپوزیت‌های اکسید روی، نقره و ترکیب نقره و اکسید روی) مورد بررسی قرار گرفت. رنگ فیلم‌ها به‌وسیله بازتاب روی رنگ سنج هانترلب با شاخص‌های L^*، a^*، b^* اندازه گیری و ΔE[2] به کمک رابطه ذیل محاسبه شد.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_{std})^2 + (a^* - a_{std})^2 + (b^* - b_{std})^2} \qquad (2)$$

در رابطه فوق پارامترهای ΔE تفاوت کل رنگ، L^* مقدار روشنی نانوکامپوزیت، L_{std} مقدار روشنی فیلم شاهد، a^* مقدار قرمزی نانوکامپوزیت، a_{std} مقدار قرمزی فیلم شاهد، b^* مقدار زردی نانوکامپوزیت و b_{est} مقدار زردی فیلم شاهد را نشان می‌دهند.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

مقایسه آماری فاکتورهای (تاثیر نانوذرات نقره، اکسید روی و ترکیب نقره و اکسید روی بر خواص مکانیکی، رنگی و نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها) بیان شده و بررسی معنی‌داری اختلافات در نوع نانوذرات از طریق آزمون آنالیز واریانس یک طرفه در قالب طرح کاملا تصادفی و مقایسه میانگین‌ها (آزمون دانکن) با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه 16 ساخت کشور آمریکا انجام گرفت.

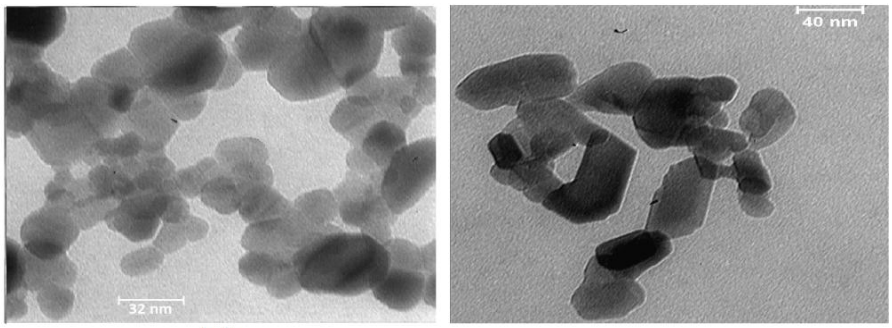
نتایج و بحث

آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

1 Diffusion Cell

2 Total Color Difference

شکل 1 تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات نقره و اکسید روی را نشان می‌دهد. بررسی و تجزیه و تحلیل دقیق‌تر این تصاویر حاکی از ساختار میله‌ای نانوذرات اکسید روی و ساختار نسبتا کروی نانوذرات نقره است. این نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات نقره و اکسید روی دارای ساختار منظم و کریستالی بوده که با نتایج دیگر محققان مطابقت دارد (Fernandez *et al.*, 2017). همچنین اندازه متوسط ذرات اکسید روی و نقره به‌ترتیب کمتر از 40 و 32 نانومتر است که حاکی از اندازه بسیار خوب این نانوذرات بوده و هر چه اندازه نانوذرات کوچک‌تر باشد، میزان پخش شدن آن‌ها در بستر پلیمر سریع‌تر و راحت‌تر خواهد بود (گودرزی، 1386).



(ب) (الف)

شکل 1- تصویر میکروسکوپ عبوری TEM- الف) نانوذرات اکسید روی- ب) نانوذرات نقره

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

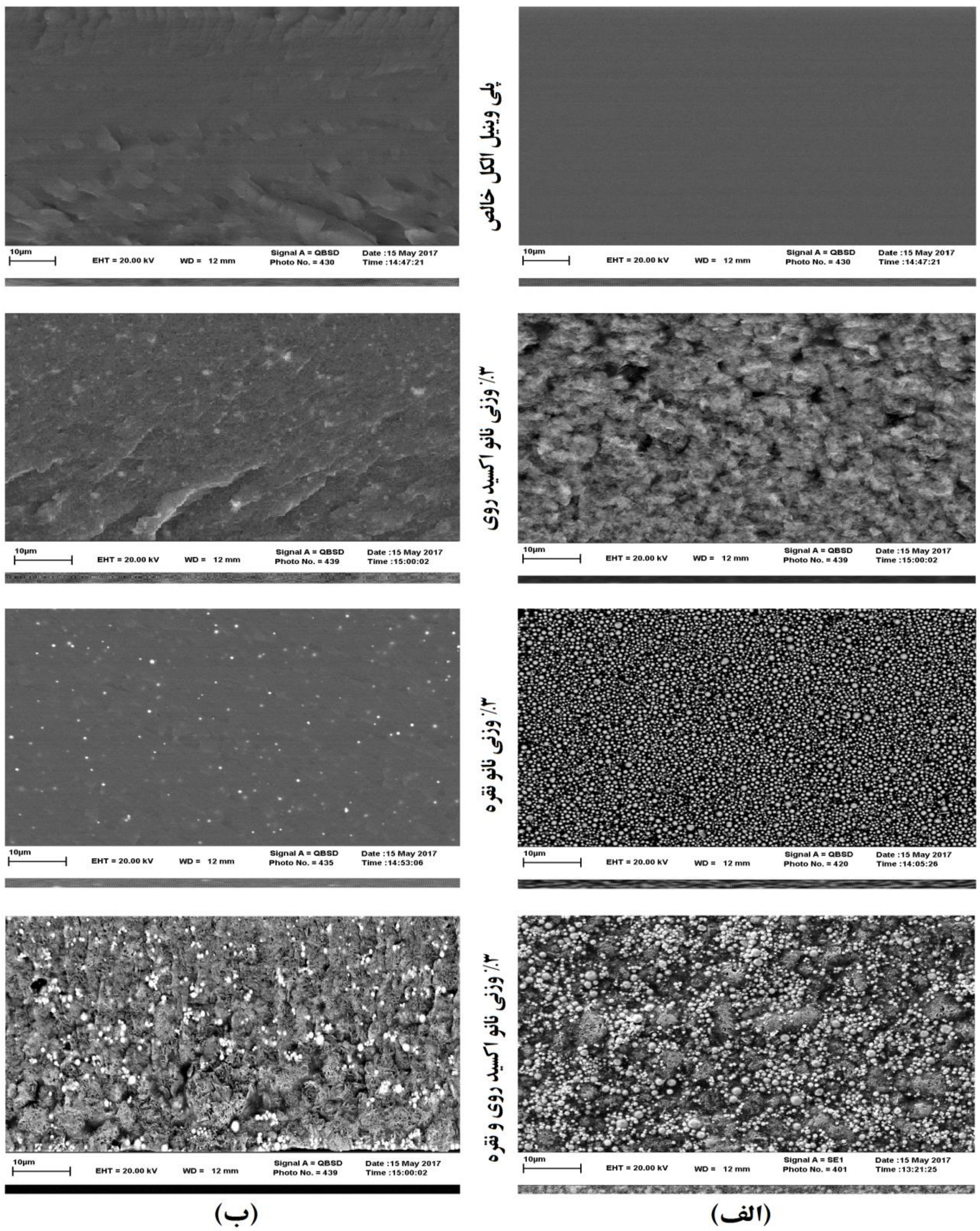
شکل 2 تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از فیلم پلی وینیل الکل خالص و فیلم های نانوکامپوزیتی حاوی نقره، اکسید روی و ترکیب نقره و اکسید روی با غلظت 3 درصد وزنی را نشان می‌دهد. تصاویر فیلم شاهد، نشان دهنده مورفولوژی الیاف پلی‌وینیل الکل (تصویر سطح مقطع) و همچنین سطحی کاملا همگن و مسطح است. همانطور که از تصاویر فیلم نانوکامپوزیت نقره تنها و اکسید روی تنها مشخص است، نانوذرات نقره و اکسید روی با شکل کروی و میله‌ای به‌صورت یکنواخت در تمام سطح پلیمر پخش شده اند و سطحی کاملا یکنواخت را نشان می‌دهند. همچنین تصاویر فیلم نانوکامپوزیت ترکیبی نقره و اکسید روی نشان می‌دهند که نانوذرات نقره بر روی شکل میله‌ای نانوذرات اکسید روی قرار گرفته و هر دو نانوذره به‌طور کامل در بستر پلیمر پخش شده و فیلمی همگن وکاملا یکنواخت را به وجود آورده اند. این تصاویر نشان می‌دهند که فیلم‌های مورد مطالعه بدون ترک و نانوذرات به نحو مطلوبی در ماتریس پلیمری توزیع شده و با توصیفی که دیگر محققین ارائه نموده‌اند با وجود اختلاف در میزان نانوذره مصرفی، مطابقت دارد (Hamza *et al*., 2017; Halder *et al*., 2017).

این ساختار مطلوب نشان می‌دهد که میزان غلظت نانوذرات در بستر پلیمری به درستی انتخاب شده‌اند، ساختارهای به‌هم فشرده تاییدکننده پخش مناسب ذرات در ماتریس پلیمری بوده و منتج شده از عوامل مختلفی نظیر برهمکنش‌های واندروالسی، الکترواستاتیکی و یا پیوندهای کووالانسی می‌باشند (حسین‌زاده و همکاران، 2016). در این راستا محققان به این نتیجه رسیدند که افزودن نانوذرات از یک مقادیر خاص به بعد موجب عدم پخش مناسب آنها و حتی باعث کاهش خاصیت ضدمیکروبی فیلم نیز خواهد شد که این می‌تواند ناشی از تجمع (آگلومریزاسیون) و در واقع کاهش سطح نسبت به حجم کلی نانوذرات باشد (Zapata *et al*., 2011; Arora *et al*., 2009; Sorrentino *et al*., 2007).

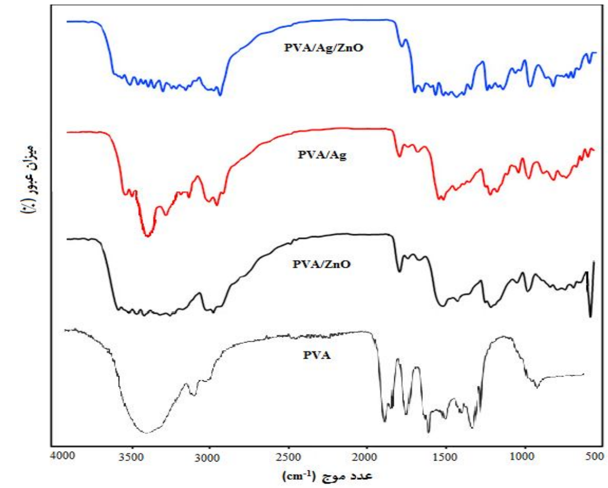
طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

شکل 3 نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز پلی‌وینیل الکل و نانوکامپوزیت اکسید روی، نقره و ترکیب نقره و اکسید روی را نشان می¬دهد. پیک‌های شدید و وسیع طیف گرفته شده از نانو کامپوزیت¬ها در 1097، 1432، 2940 و $3461\ cm^{-1}$ به علت گروه C-O، C-C، C-H2 و O-H می‌باشد. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز نانوکامپوزیت اکسید روی نشان می‌دهد که پیک $595 cm^{-1}$ مربوط به باند Zn-O و پیک $3410\ cm^{-1}$ مربوط به باند O-H بوده و از حضور نانوذرات اکسید روی در بستر پلیمر پلی وینیل الکل خبر می‌دهد. تعویض پیک از $460\ cm^{-1}$ نانوذرات اکسید روی به $595\ cm^{-1}$ در نانوکامپوزیت اکسید روی ممکن است به دلیل برهمکنش متقابل نانوذرات اکسید روی و پلی‌وینیل الکل باشد که با نتایج دیگر محققین مطابقت دارد (Gharoy Ahangar *et al*., 2015; Ghanipour *et al*., 2013). همچنین تعامل نانوذرات نقره و پلیمر پلی‌وینیل الکل از طریق پیوند O-H مربوط به پیک $3420\ cm^{-1}$ است. به‌طور تقریبی می‌توان گفت تمامی پیک‌های موجود در فیلم نانوکامپوزیت ترکیبی نقره و اکسید روی، متشکل از پیک‌های FTIR نانوذرات اکسید روی، نقره و پلیمر پلی‌وینیل الکل می‌باشد که نشان‌دهنده حضور نانوذرات

اکسید روی، نقره و تعامل مناسب بین بستر پلیمری پلی‌وینیل الکل و نانوذرات نقره و اکسـید روی اسـت که دیگر محققین نیز به ان اشاره نموده¬اند (Hamza et al., 2017).



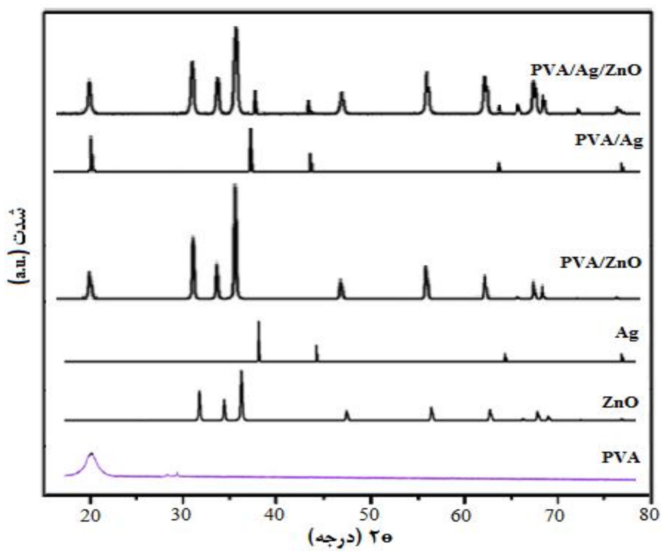
شکل 2- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی SEM: الف) از بالا به پایین، تصاویر سطوح فیلم پلی‌وینیل الکل خالص، نانو اکسید روی، نقره و ترکیب نقره و اکسید روی- ب) از بالا به پایین، تصاویر مقاطع برش خورده فیلم پلی‌وینیل الکل خالص، نانوکامپوزیت اکسید روی، نقره و ترکیب نقره و اکسید روی



شکل 3- طیف‌های مادون قرمز گرفته شده از پلی‌وینیل الکل، نانوکامپوزیت حاوی نقره، اکسید روی و ترکیب نقره و اکسید روی

پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس به‌منظور بررسی اثرات ناشی از حضور نانوذرات نقره و اکسید روی بر ساختارهای کریستالی فیلم‌های نانوکامپوزیتی ارائه شده است (شکل 4). همانطور که مشاهده می‌شود در همه فیلم‌ها اعم از پلی‌وینیل الکل خالص و نانوکامپوزیت اکسید روی، نقره و ترکیب نقره و اکسید روی در $2\theta = 19/98^{\circ}$ پیک رخ داده است که نشان می‌دهد که پلی‌وینیل الکل دارای نواحی کریستالی است. قله‌های پراکندگی مربوط به $38/23^{\circ}$، $44/11^{\circ}$، $64/45^{\circ}$ و $76/89^{\circ}$ نشان‌دهنده ساختار مکعبی نانوذرات نقره بوده است. همچنین الگوی پراش ایکس در پیک‌های مشخص شده مربوط به $32/1^{\circ}$، $34/51^{\circ}$، $36/47^{\circ}$، $47/85^{\circ}$، $56/95^{\circ}$، $63/15^{\circ}$، $66/5^{\circ}$ و $68/11^{\circ}$ ساختار شش گوشه نانوذرات اکسید روی را تایید می‌کند. قله پراکندگی در $2\theta = 19/98^{\circ}$ مربوط به پلیمر پلی‌وینیل الکل در تمام نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد که نشان‌دهنده حضور نانوذرات اکسید روی و نقره به‌صورت مجزا و ترکیبی در بستر پلی‌وینیل الکل است. حضور نانوذرات نقره و اکسید روی در بستر پلیمر پلی‌وینیل الکل، باعث تشدید ساختارهای بلوری می‌شود. شدت کریستاله شدن در نانوکامپوزیت نقره بیشتر از دو نانوکامپوزیت دیگر بود. باریک شدن پیک‌های مشخصه پلی‌وینیل الکل در نانوکامپوزیت نقره بیانگر این پدیده می‌باشند (Abdelghany *et al*., 2016; Fernandes *et al*., 2011).

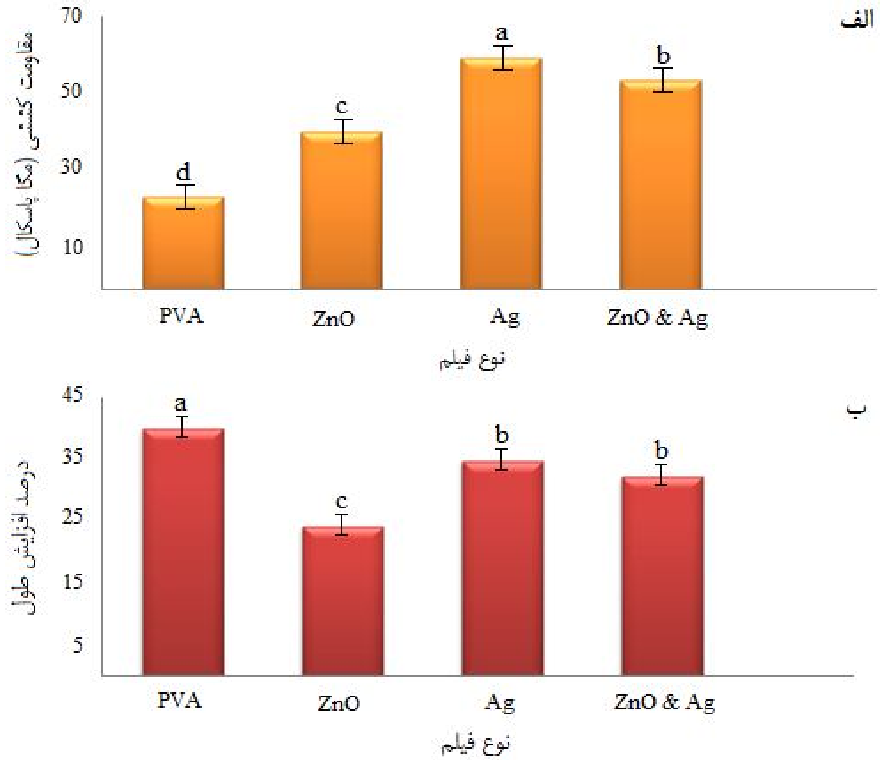


شکل 4- طیف پراکنش اشعه ایکس پلی‌وینیل الکل، نانوذرات اکسید روی، نقره، نانوکامپوزیت‌های حاوی اکسید روی، نقره و ترکیبی نقره و اکسید روی

خواص مکانیکی فیلم‌ها

شکل 5 تاثیر اضافه نمودن نانوذرات اکسید روی، نقره و ترکیب نقره و اکسید روی به مقدار 3 درصد وزنی بر مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول فیلم‌های پلی‌وینیل الکل را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری نشان می‌دهد که اثر نانوذرات اکسید روی، نقره و ترکیب نقره و اکسید روی بر افزایش مقاومت کششی و کاهش افزایش طول تا نقطه پاره شدن فیلم معنی‌دار است (Oun and Rhim, 2017; Ahmed *et al.*, 2016). در عین حال میزان مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول در نانوکامپوزیت حاوی نقره تنها در مقایسه با نانوکامپوزیت ترکیبی نقره و اکسید روی اختلاف زیادی نداشته ولی در مقایسه با نانوکامپوزیت اکسید روی تنها این اختلاف قابل توجه است.

این امر را می‌توان به دلیل بیشتر بودن شدت کریستاله به عبارتی برهمکنش و سازگاری بهتر در نانوکامپوزیت نقره از دو نانوکامپوزیت دیگر که پیش‌تر با انجام آزمون پراش پرتو ایکس ثابت شد، نسبت داد. تشدید کریستاله شدن پلیمر در حضور نانوذرات نقره، موجب افزایش انسجام و تراکم بین زنجیره‌های پلیمر و کاهش فضای آزاد بین آنها می‌شود و این امر می‌تواند دلیلی برای افزایش مقاومت کششی و کاهش ازدیاد طول فیلم‌های نانوکامپوزیتی محسوب شود (Sorrentino *et al.*, 2007).



شکل 5- تاثیر افزودن 3 درصد وزنی نانوذرات اکسید روی، نقره و ترکیب نقره و اکسید روی بر میزان- الف) مقاومت کششی و ب) ازدیاد طول فیلم‌ها

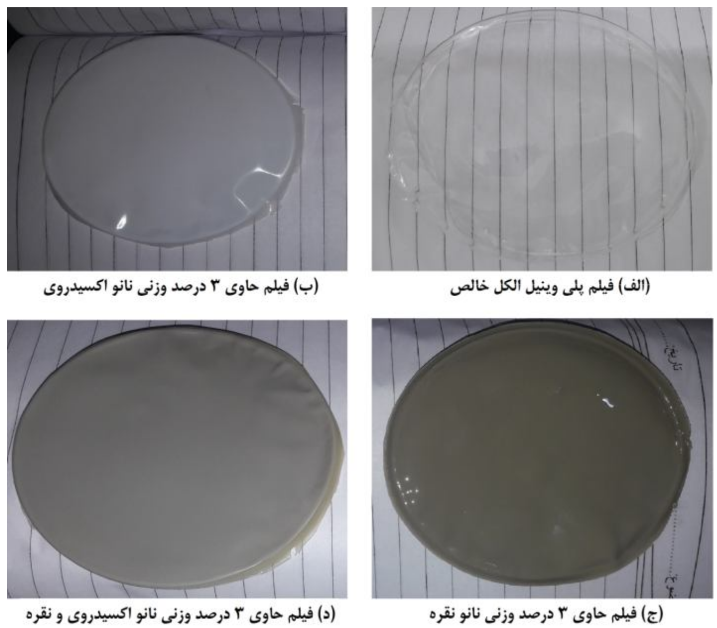
شفافیت فیلم

رنگ و شفافیت بسته‌بندی مواد غذایی، نقش مهمی در ظاهر و مقبولیت آنها توسط مصرف کننده دارد. برای بیان شفافیت فیلم‌ها از شاخص تیرگی (کدری) استفاده می‌شود، به طوری که با افزایش کدری از شفافیت فیلم کاسته می‌شود (Perda *et al.*, 2011).

مقادیر کدری نمونه شاهد (پلی‌وینیل الکل خالص) و نانوکامپوزیت‌های اکسید روی، نقره و ترکیب نقره و اکسید روی در جدول 1 و شکل 6 مشاهده می‌شود. طبق نتایج حاصل از رنگ‌سنجی، فیلم پلی‌وینیل الکل خالص (شاهد) از شفافیت بیشتری برخوردار است و با افزودن نانوذرات نقره و اکسید روی از شفافیت فیلم کاسته شده است. نانوکامپوزیت نقره دارای بالاترین مقدار تیرگی (a* و b*) و نانوکامپوزیت اکسید روی دارای بالاترین مقدار روشنایی (L*) است. کاهش این شفافیت می‌تواند به دو علت باشد، دلیل اول افزودن نانوذرات نقره و اکسید روی در بستر پلی‌وینیل الکل و تجمع این نانوذرات می‌باشد که این تجمع پیش‌تر در تصاویر گرفته شده از سطح نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل 2) و خواص مکانیکی (شکل 5) اثبات می‌کند. دلیل دوم خاصیت ذاتی نانوذرات نقره و اکسید روی در جذب نور بوده که سبب می‌گردد فیلم‌ها تیره و روشن به‌نظر رسند که مشابه این نتایج توسط قدسی و همکاران (1392) و عبداللهی و همکاران (2012) گزارش شده است.

جدول 1- تاثیر افزودن 3 درصد وزنی نانوذرات اکسید روی، نقره و ترکیب نقره و اکسید روی بر شفافیت فیلم‌ها

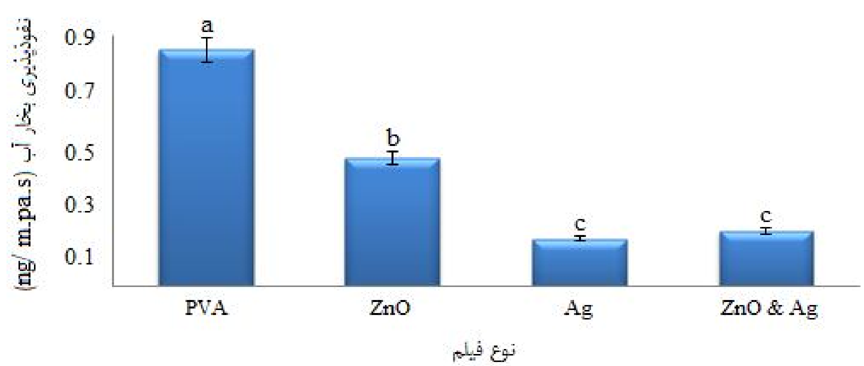
نوع فیلم‌ها	L*	a*	b*	ΔE
PVA	89/43±0/05	-1/02 ±0/09	1/76 ±0/04	0
ZnO	105/04 ±0/08	-1/81 ±0/03	1/47 ±0/07	15/86 ±0/02
Ag	52/98 ±0/02	10/97 ±0/06	18/17 ±0/05	41/74 ±0/05
ZnO & Ag	63/25 ±0/12	8/07 ±0/10	14/14 ±0/03	30/35 ±0/01



شکل 6- تاثیر نوع نانوذرات بر شفافیت فیلم‌ها الف) فیلم حاوی پلی‌وینیل الکل خالص- ب) فیلم حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات اکسید روی- ج) فیلم حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات نقره- د) فیلم حاوی 3 درصد وزنی ترکیب نانوذرات نقره و اکسید روی

نفوذپذیری بخار آب

بالا بودن رطوبت نسبی محیط و یا محل نگهداری، یکی از عوامل اصلی بروز فساد در مواد غذایی محسوب می‌شود. در شکل 7 نتایج نشان می‌دهد که میزان نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های نانوکامپوزیتی به‌طور چشمگیری کمتر از فیلم پلی‌وینیل الکل خالص است که با نتایج دیگر محققان مطابقت دارد(Shahabi-Ghahfarrokhi *et al.*, 2015; Oun *et al.*, 2017).



شکل 7- تاثیر افزودن 3 درصد وزنی نانوذرات اکسید روی، نقره و ترکیب نقره و اکسید روی بر نفوذپذیری بخار آب فیلم‌ها

کاهش مشاهده شده در میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های نانوکامپوزیتی به‌نظر می‌رسد به دلیل حضور نانوذرات در شبکه پلیمر که به‌طور یکنواخت پراکنده شده‌اند (پیش‌تر با آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی ثابت شد)، باعث ایجاد یک مسیر پر پیچ و خم برای عبور مولکول‌های آب می‌شوند، است (Abdollahi *et al.*, 2012).

همانطور که شکل7 نشان می‌دهد، کمترین میزان نفوذپذیری به بخار آب در نانوکامپوزیت نقره مشاهده شد و میزان نفوذپذیری در نانوکامپوزیت ترکیبی بسیار نزدیک به نانوکامپوزیت نقره بود. این امر می‌تواند به ماهیت کریستالی و همچنین آبگریزی بیشتر نانوذرات نقره که پیش‌تر با آزمون پراش پرتو ایکس ثابت شد، نسبت داد.

نتیجه گیری

در این تحقیق به منظور بررسی فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی پلی‌وینیل الکل و نانوذرات نقره و اکسید روی، اقدام به ساخت فیلم‌ها به روش همزدن حلالی، شد. آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراش پرتو ایکس و طیف‌سنج مادون قرمز نشان دادند که نانوذرات به‌طور یکنواخت پخش شده با زنجیره‌های پلیمری واکنش دادند. علاوه بر این مشاهده شد با افزودن نانوذرات نقره و اکسید روی به بستر پلی وینیل الکل مقاومت کششی فیلم افزایش و درصد ازدیاد طول، شفافیت و میزان نفوذپذیری به بخار آب کاهش می‌یابد. همچنین نتایج بدست آمده از آزمایشات مختلف مربوط به فیلم‌ها، نشان می‌دهد استفاده ترکیبی از نانوذرات نقره و اکسید روی در فیلم بسته‌بندی، می‌تواند تاثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی و نفوذپذیری داشته باشد. با توجه به قیمت بالای نانوذرات نقره، می‌توان از نانوذرات اکسید روی با در نظر گرفتن خواص مکانیکی خوب، خاصیت آبگریزی، غیرسمی، قیمت پایین و ظاهری سفید به‌صورت ترکیبی استفاده کرد. استفاده ترکیبی از نانوذرات نقره و اکسید روی، علاوه بر بهره‌گیری از خواص گوناگون آنها به‌صورت همزمان می‌تواند موجب کاهش میزان مصرفی هر کدام از نانوذرات و همچنین تاثیرات متقابل احتمالی آن‌ها باشد.

منابع

احمدی، ز.، میردهقان، س.ح.، حکم‌آبادی، ح. و شمشیری، م.ح.، 1392، استفاده از بسته‌بندی‌های نانو و پوشش دهی خوراکی در بهبود عمر انبارداری و کیفیت عمر دانه‌های پسته تازه. نشریه علوم باغبانی (علوم و صنایع کشاورزی)، 4: 367 تا 374.

فرهودی، م.، موسوی، س. م.، ستوده قره باغ، ر.، امام جمعه، ز.، ارومیه‌ای، ع.، 1395، تاثیر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی ویژگی‌های مکانیکی و خواص انتقالی بسته بندیهای پلی اتیلن ترفتالات (PET) ، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، 13 (60).

قدسی، م.، شاهدی، م. و کدیور، م. 1392. بررسی برخی خصوصیات فیزیکی و ممانعتی بیونانو کامپوزیت پروتئین گاودانه حاوی نانوذرات نقره. دومین همایش تخصصی پلیمرهای پیشرفته در بسته بندی مواد غذایی، تهران.

قنبرزاده، ب.، الماسی، ه. و زاهدی، ی.، 1388، بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر و خوراکی در بسته بندی مواد غذایی و دارویی، انتشارات دانشگاه امیر کبیر.

گودرزی، ه.، 1386، نانو فناوری. رانتر، م. و رانتر، و. موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف.

Abdelghany, A.M., Abdelrazek, E.M., Badr, S.I., & Morsi, M.A., 2016, Effect of gamma-irradiation on (PEO/PVP)/Au nanocomposite: Materials for electrochemical & optical applications. *Materials & Design*, 97: 532-543.

Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M., & Miraki, R., 2013, Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*, 54: 166-173.

Abdollahi, M., Rezaei, M., & Farzi, G., 2012, A novel active bionanocomposite filmincorporating rosemary essential oil & nanoclay into chitosan. *Journal of Food Engineering*, 111 (2): 343-350.

Ahmed, J., Arfat, Y.A., Castro-Aguirre, E. & Auras, R., 2016, Mechanical, structural & thermal properties of Ag–Cu & ZnO reinforced polylactide nanocomposite films. *International journal of biological macromolecules*, 86: 885-892.

Arora, A., & Padua, G., 2009, Review: Nanocomposites in Food Packaging. *Journal of Food Science*, 75(1): 43-49.

ASTM, 1995, Standard test methods for water vapor transmission of material, E 96-95. Annual book of ASTM, American Society for Testing and Material. *Philadelphia*, PA.

ASTM, 2002, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, Annual book of ASTM. Philadelphia, PA: *American Society for Testing and Material*.

Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M. & Soleimanian-Zad, S., 2011, Effect of nanocomposite packaging containing Ag & ZnO on inactivation of Lactobacillus plantarum in orange juice, *Food Control*, 22(3-4): 408-413.

Fernandes, D.M., Hechenleitner, A.W., Lima, S.M., Andrade, L.H.C.,Caires, A.R.L. & Pineda, E.G., 2011, Preparation, characterization, & photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films. *Materials Chemistry & Physics*, 128(3):371-376.

Gharoy Ahangar, E., Abbaspour-Fard, M.H., Shahtahmassebi, N., Khojastehpour, M. & Maddahi, P., 2015, Preparation & characterization of PVA/ZnO nanocomposite. *Journal of Food Processing & Preservation*, 39(6), 1442-1451.

Halder, S., Prasad, T., Khan, N.I., Goyat, M.S. & Chauhan, S.R., 2017, Superior mechanical properties of poly vinyl alcohol-assisted ZnO nanoparticle reinforced epoxy composites. *Materials Chemistry & Physics*, 192:198-209.

Hamza, A.M., Alhtheal, E.D. & Shakir, A.K., 2017, Enhancement the Efficiency of ZnOnanofiber mats antibacterial Using Novel PVA/Ag nanoparticles. *Energy Procedia*, 119:615-621.

Hosseinzadeh Beiragh, H., Omidkhah, M. R., Abedini, R., Khosravi, T., & Pakseresht, S., 2016, Synthesis and characterization of poly (ether-block- amide) mixed matrix membranes incorporated by nanoporous ZSM-5 particles for CO2/CH4 separation, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 11: 522-532.

Mastromatteo, M., Conte, A., Lucera, A., Saccotelli, M. A., Buonocore, G. G., Zambrini, A. V., & Nobile, M. A., 2015, Packaging solutions to prolong the shelf life of Fiordilatte cheese: Bio-based nanocomposite coating & modified atmosphere packaging. *Food Science & Technology*, 60: 230-237.

Mendes, E., Piletti, R., Barichello, T., Oliveira, C. M., Kniess, C. T., & Angioletto, E., 2012, The influence of particle size & AgNO3 concentration in the ionic exchange process on the fungicidal action of antimicrobial glass. *Materials Science & Engineering*, 32(6): 1518–1523.

Muñoz-Fernandez, L., Sierra-Fern&ez, A., Flores-Carrasco, G., Milošević, O. & Rabanal, M.E., 2017, Solvothermal synthesis of Ag/ZnO micro/nanostructures with different precursors for advanced photocatalytic applications. *Advanced Powder Technology*, 28(1):83-92.

Oun, A.A. & Rhim, J.W., 2017, Carrageenan-based hydrogels & films: Effect of ZnO & CuO nanoparticles on the physical, mechanical, & antimicrobial properties. *Food Hydrocolloids*, 67: 45-53.

Panea, B., Ripoll, G., González, J., Fernández-Cuello, Á. & Albertí, P., 2014, Effect of nanocomposite packaging containing different proportions of ZnO & Ag on chicken breast meat quality. *Journal of Food Engineering*, 123:104-112.

Robertson, G.L., 2016, Food packaging: principles & practice, CRC press.

Roco, M.C., Mirkin, C.A., & Hersam, M.C., 2011, Nanotechnology Research Directions for societal needs in 2020. *Summary of international study*, 897-919.

Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M. & Yousefi, H., 2015, Preparation of UV-protective kefiran/nano-ZnO nanocomposites: Physical & mechanical properties. *International journal of biological macromolecules*, 72: 41-46.

Sorrentino, A., Gorrasi, G., & Vittoria, V., 2007, Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Food science & Technology*, 18: 84-95.

Tankhiwale, R., Bajpai, S.K., 2012, Preparation, characterization & antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. *Colloids & Surfaces Biointerfaces*, 90: 16–20.

Yamamoto, O., J. Sawai, M. Hotta, H. Kijima & T. Sasamoto .,1998, Growth inhibition of bacteria by MgO-ZnO solid-solution powders: influence of doping amount of ZnO. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 106: 1252- 1254.

Zapata, P.A., Tamayo, L., Páez, M., Cerda, E., Azócar, I. & Rabagliatil, F.B., 2011, Nanocomposites based on polyethylene & nanosilver particlesproduced by metallocenic ''in situ'' polymerization: synthesis,characterization, & antimicrobial behavior. *European Polymer Journal*, 47(8): 1541–1549.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 15, No. 4, Oct- Nov 2019, p. 407-417

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 15، شماره 4، مهر - آبان 1398، ص. 417-407

The effect of incorporating of ZnO/ Ag nanoparticles on functional properties of poly vinyl alcohol packaging films

Z. Karimi Valoujaei[1], M. H. Abbaspour- Fard[2*], M. H. Aghkhani[2], S. Tarighi[3]

Received: 2018.05.16
Accepted: 2018.12.30

Introduction: Packaging is one of the effective ways to increase the storage life and quality of the food products. Nowadays, most of the materials used in packaging are fossil origin and usually non-degradable and hardly dissoluble. Also biodegradable films, due to their fragility and poor resistant to gas exchange are in limited use. It is possible that by employing nanotechnology, some particles on nano scale may be added to these polymer composites to improve the mechanical properties and permeability of the biodegradable packing films. Silver nanoparticles and zinc oxide have been incorporated in polymers individually by researchers. The objective of this study is to compare the effect of incorporating the mixture of silver and zinc oxide nanoparticles with the case of adding them separately into poly vinyl alcohol matrix, on some relevant mechanical and physical properties of the outcome Nono-composite films.

Materials and methods: To make polymer films polyvinyl alcohol, solvent (deionized water) and glycerol (as softener) were used. Then, zinc oxide and silver nanoparticles at 3% by weight, were added to the polymer solution in two different ways, separately and in combination. To specify the pattern of nano-particles size distribution, transmission electron microscope (TEM) test was performed. To determine the characteristics of the films' surface scanning electron microscope (SEM) was employed. To investigate the bondings between the components of nono-composite films, FTIR was employed.For identification of matrix structure and formation of nano-composite, the XRD was performed. To measure the infiltration of water vapor, the approved E96 ASTM method was used. Also, for measuring the color and transparency of films, the HunterLab test and for mechanical properties of the films, Instron Universal Testing Machine (H5 KS, England) were used (considering the ASTM standard for tensile tests - D88201). For statistical analysis and comparison of means, variance analysis and Dunkan test were performed, using SPSS software.

Results & discussion: SEM, XRD and FTIR tests showed that nanoparticles were distributed uniformly within the polymer matrix, and react well with the polymer chains. Besides, the effect of adding silver and zinc oxide nanoparticles on the relevant properties of the films was significant. By individual adding of these nanoparticles on polyvinyl alcohol matrix, the tensile strength and the elongation of films increased. On the other hand, their transparency and water vapor permeability decreased. The results also showed that the combined incorporation of silver and zinc oxide nanoparticles into the packing films can significantly affect their mechanical properties and permeability. Hence, due to the high prices of silver nanoparticles than zinc oxide nanoparticle, the combined incorporation of these two nano-particles is recommended, while maintaining the properties of the nano-composite films in a reasonable level. It can be implied that the combined use of silver and zinc oxide nanoparticles in the polymer provides a more affordable Nano-film with good enough quality. It may also reduce their mutual side effects.

Keywords: Poly vinyl alcohol, Zinc oxide nanoparticles, Silver nanoparticles, Nano-composites

---

1 and 2. Graduated M.Sc and Professor, Department of Biosystems Engineering, Ferdowsi University of Mashhad
3. Associate Professor, Department of Plant protection, Ferdowsi University of Mashhad
(*- Corresponding Author Email: abaspour@um.ac.ir)